

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021572

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/22

(21)Application number : 10-190177

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 06.07.1998

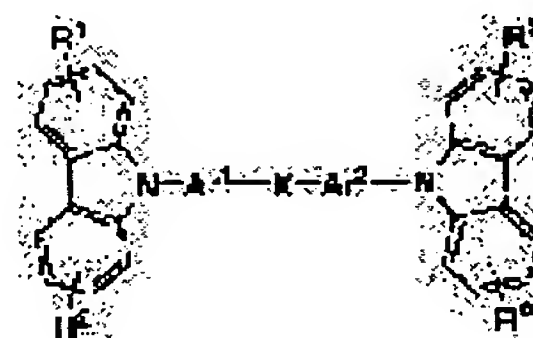
(72)Inventor : SATO YOSHIHARU  
OGATA TOMOYUKI  
ICHINOSAWA AKIKO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high heat resistance and to provide a stable blue light emission excellent in color purity by including a diamine compound having a substituent in a light emitting layer.

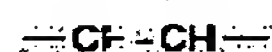
SOLUTION: A compound expressed by formula I is included in a light emitting layer of an organic EL element. In formula I, Ar1 and Ar2 are each an aromatic hydrocarbon ring radical and an aromatic heterocyclic group; and R1 to R4 are each a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, aralkyl group, alkenyl group, allyl group, cyano group, amino group, acryl group, alkoxycarbonyl group, carboxyl group, hydroxyl group, amide group, aryloxy group, aromatic hydrocarbon ring radical and aromatic heterocyclic group. X is a bivalent connecting group, and is selected from a direct bond or a connecting group expressed by formula II, formula III, formula IV and formula V. Ar3 in the formula V is expressed by formula VI. R5 to R8 in formula VI are either of groups of R1 to R4 in formula I. A film thickness of a light emitting layer is normally 10 to 200 nm, and is desirably 30 to 100 nm.



I



II



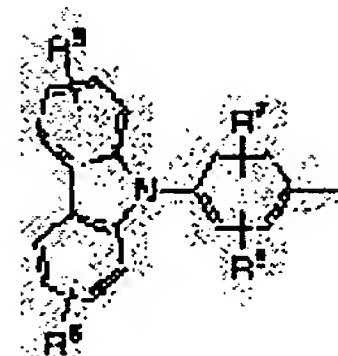
III



IV



V



VI

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁（J P）(12)公開特許公報（A）(11)特許出願公開番号  
特開2000－21572  
（P2000－21572A）  
(43)公開日 平成12年 1 月21日(2000.1.21)

|                          |       |               |             |
|--------------------------|-------|---------------|-------------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テームト* (参考)  |
| H 0 5 B 33/14            |       | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7 |
| C 0 9 K 11/06            | 6 4 5 | C 0 9 K 11/06 | 6 4 5       |
| H 0 5 B 33/22            |       | H 0 5 B 33/22 | B           |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L （全 15 頁）

|          |                         |         |   |
|----------|-------------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平10－190177            | (71)出願人 | 000005968<br>三菱化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号    |
| (22)出願日  | 平成10年 7 月 6 日(1998.7.6) | (72)発明者 | 佐藤 佳晴<br>神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地<br>三菱化学株式会社横浜総合研究所内 |
|          |                         | (72)発明者 | 緒方 朋行<br>神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地<br>三菱化学株式会社横浜総合研究所内 |
|          |                         | (74)代理人 | 100103997<br>弁理士 長谷川 暁司                           |
|          |                         | 最終頁に続く  |   |

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

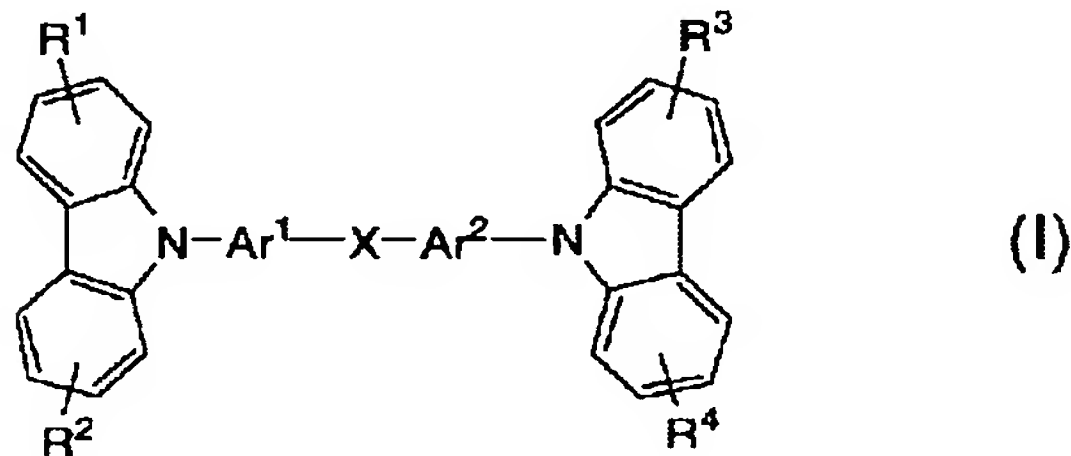
(57)【要約】  
【課題】 優れた発光効率や、高輝度を長期間に亘って維持できるため素子の保存安定性が良く、特に青色発光素子においては、色純度にも優れた素子を得ることが出来る。  
【解決手段】 発光層に、N－フェニルカルバゾール置換基を有するジアミン化合物をホスト材料として含有する有機電界発光素子。

(2)

## 【特許請求の範囲】

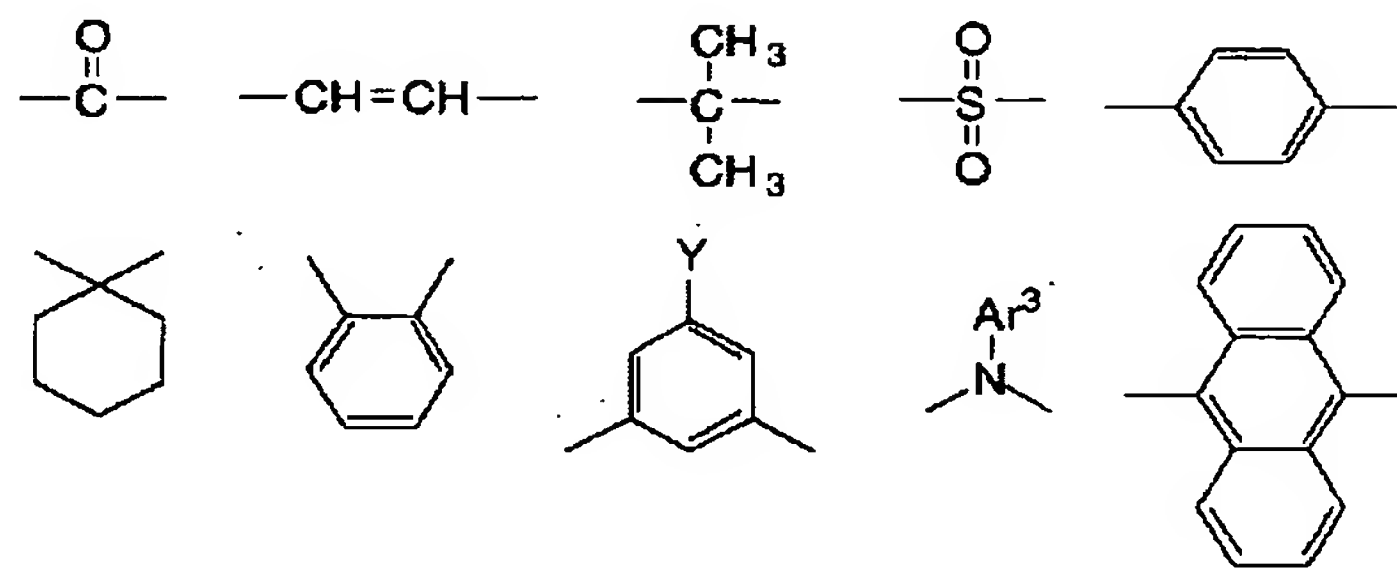
【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が下記一般式（I）で表わされる化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化1】



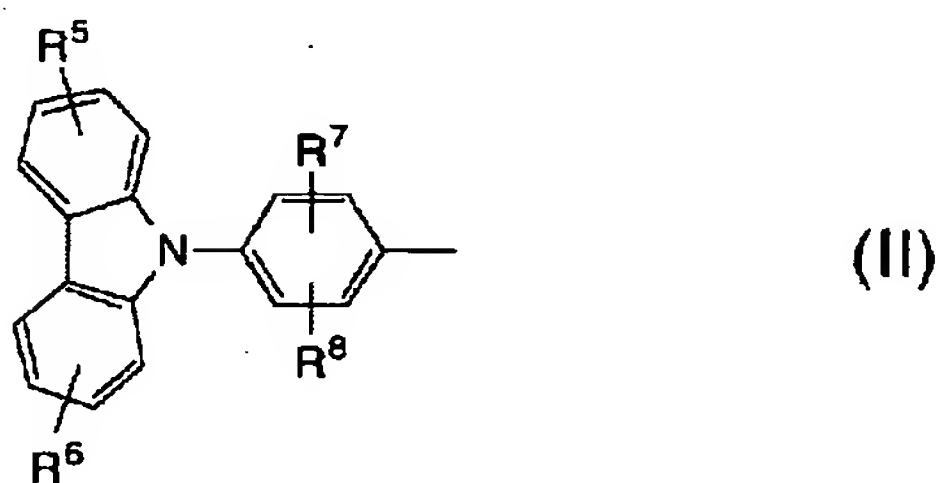
（式中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を示し、 $R^1 \sim R^4$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリアルオキシ基、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、これらは更に置換されていてもよい。Xは2価の連結基を示し、直接結合、または以下の連結基から選ばれる。）

## 【化2】



（式中、Yは上記 $R^1 \sim R^4$  が取りうる基として挙げたものか、または下記一般式（II）で表わされる置換基を示す。 $Ar^3$  は下記一般式（II）で表される。）

## 【化3】



（式中、 $R^5 \sim R^8$  は各々独立に、上記 $R^1 \sim R^4$  が取りうる基として挙げたもののいずれかを表わす。）

【請求項2】 発光層と陰極の間に、金属錯体、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体の少なくとも1種の化合物で構成される正孔阻止層が設けられることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 発光層と陽極との間に正孔輸送層が設けられることを特徴とする請求項1～2いずれか一項に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光（EL）素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素（Eu、Ce、Tb、Sm等）をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要（50～1000Hz）、
  - 2) 駆動電圧が高い（～200V）、
  - 3) フルカラー化が困難（特に青色）、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）で、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われている。

【0004】 上記の様な低分子材料を用いた電界発光素

(3)

3

子の他にも、発光層の材料として、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリ〔2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1,4-フェニレンビニレン〕、ポリ（3-アルキルチオフェン）等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の信頼性を十分に確保する必要がある。しかしながら、従来の有機電界発光素子では耐熱性が不十分であり、素子の環境温度やプロセス温度の上昇により電流-電圧特性が高電圧側にシフトしたり、素子駆動時の局所的なジュール発熱により寿命が低下したり、非発光部分（ダークスポット）の発生及び増加等の劣化が避けられなかった。また、青色発光素子に関しては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体を用いた緑色発光素子と比較して、さらに素子の安定性が劣っているのが現状である。

【0006】上記の素子劣化の主原因は、有機層の薄膜形状の劣化である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱等による有機非晶質薄膜の結晶化（または凝集）等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは材\*

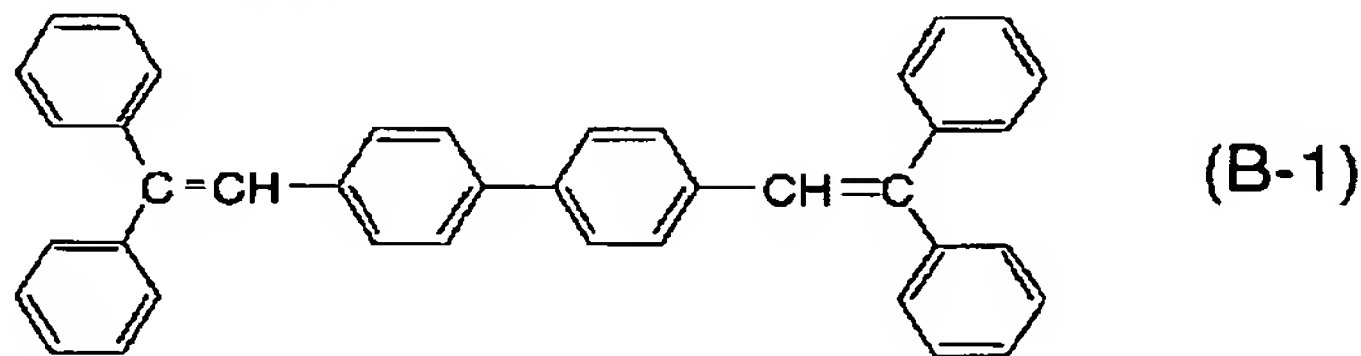
4

\* 料のガラス転移温度（以下T<sub>g</sub>と略す）の低さに由来すると考えられる。T<sub>g</sub>は一般的に融点と直線相関がある。また、青色発光素子に関しては、パイ電子共役を拡張られないとい制約から、発光層に用いられる化合物には、分子量が小さく融点及びT<sub>g</sub>が低いものが多い。また、化学的にも十分安定とは言えないのが現状である。

【0007】これまで、青色有機電界発光素子に用いられた化合物としては、アントラセン、テトラフェニルブタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、ジスチリルベンゼン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アゾメチン亜鉛錯体、ベンズアゾール金属錯体（特開平8-81472号公報）、混合配位子型アルミニウム錯体（J. S I D, 5巻, 11頁, 1997年）、N, N'-ジフェニル-N, N'-（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、ポリビニルカルバゾール、1, 2, 4-トリアゾール誘導体、アミノピレン二量体、ジスチリルビフェニル誘導体（Appl. Phys. Lett., 67巻, 3853頁, 1995年）、シロール誘導体等が報告されている。上記の青色発光材料のなかで、素子特性がよく検討されている代表的化合物を以下に示す：

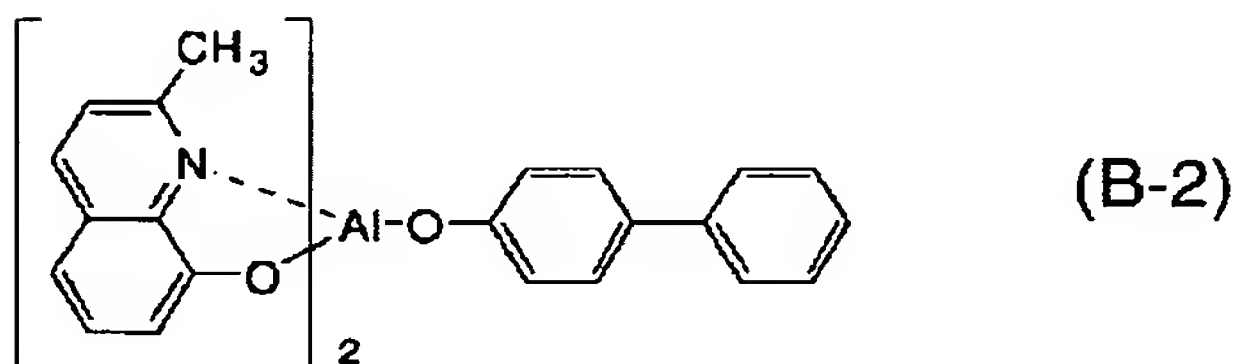
## 【0008】

## 【化4】



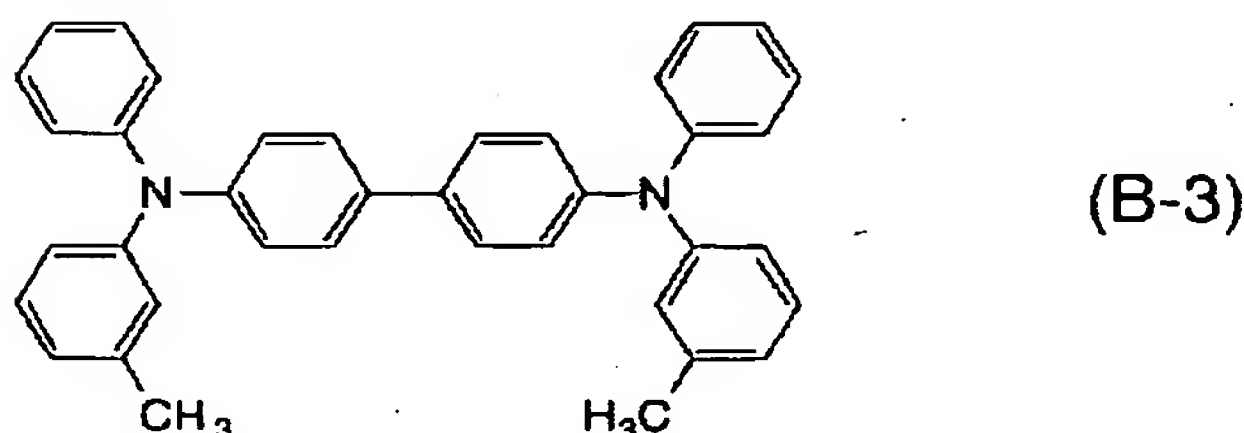
## 【0009】

## 【化5】



## 【0010】

## 【化6】



## 【0011】ジスチリルビフェニル誘導体（B-1）

は、蛍光強度が強く素子に用いた時にもエキサイプレックスを形成せず、青色発光が報告されているが（Appl. Phys. Lett., 67巻, 3853頁, 19

95年）、薄膜状態でのイオン化ポテンシャルが5.9 eVと高く、正孔輸送層から正孔が注入しにくく、また、ELスペクトルでは480 nm付近に発光極大を有するブロードなピークを示し、青色の色純度がよくないという問題がある。この色純度はドーピングを行っても改善されていない。

【0012】ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（p-フェニルフェノラト）アルミニウム錯体（B-2）も青色の色純度が不十分で、ペリレンをドーピングすることで色純度は改善されるものの、駆動時の安定性が実用レベルには達していない（特開平5-198377号公報）。芳香族ジアミンであるN, N'-ジフェニル-N, N'-（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（通常TPDと呼ばれる）

（B-3）は、正孔阻止層としてのトリアゾール誘導体と組み合わせた時に464 nmに発光ピークを有するELスペクトルを示すが（Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L917頁, 1993年）、TPDのT<sub>g</sub>は63℃と低いために結晶化等の熱的不安定性を有する。



(4)

5

【0013】上述の理由から、有機電界発光素子は実用化に向けて、素子の耐熱性さらには青色発光の色純度に大きな問題を抱えているのが実状である。有機電界発光素子の耐熱性と駆動特性が不安定で、青色純度が改善されないことは、フルカラー化を目指すフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子として望ましくない特性である。

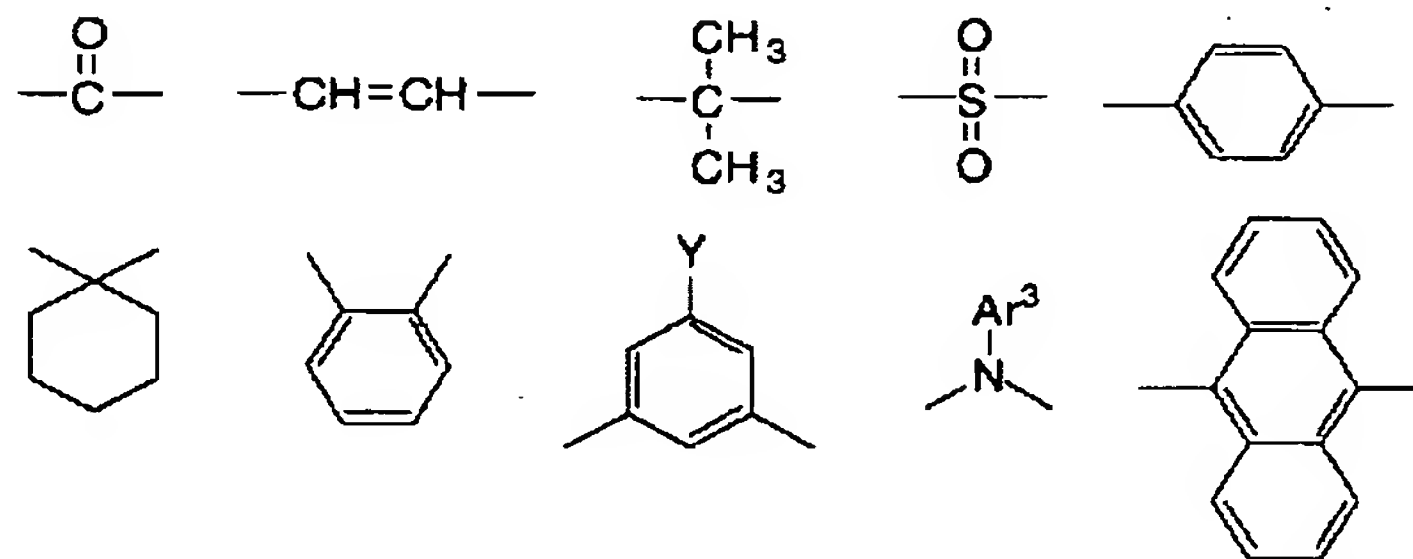
【0014】本発明者は上記実状に鑑み、高い耐熱性を有し、さらには、色純度のよい青色発光を示す有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機電界発光素子に特定の化合物を用いることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が下記一般式 (I) で表わされる化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子に存する。

【0016】

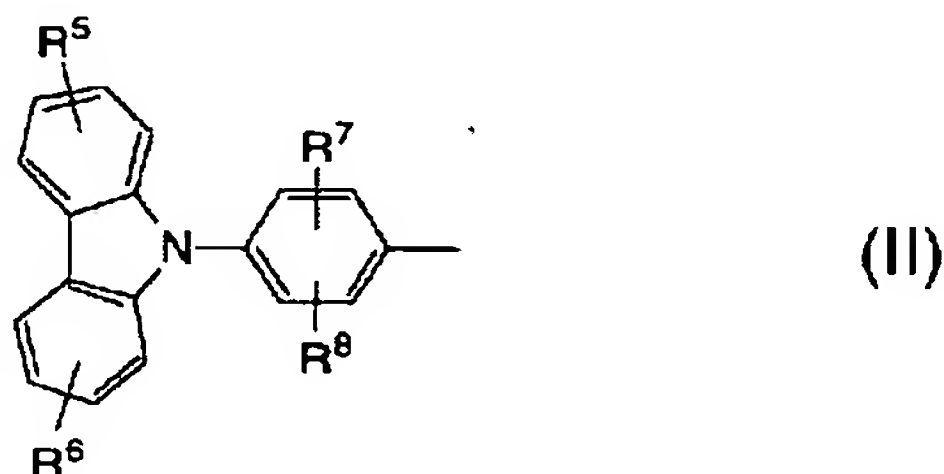
【化7】



【0019】(式中、Yはまたは、上記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が取りうる基として挙げたものか、下記一般式 (II) で表わされる置換基を示す。Ar<sup>3</sup>は下記一般式 (II) で表される。)

【0020】

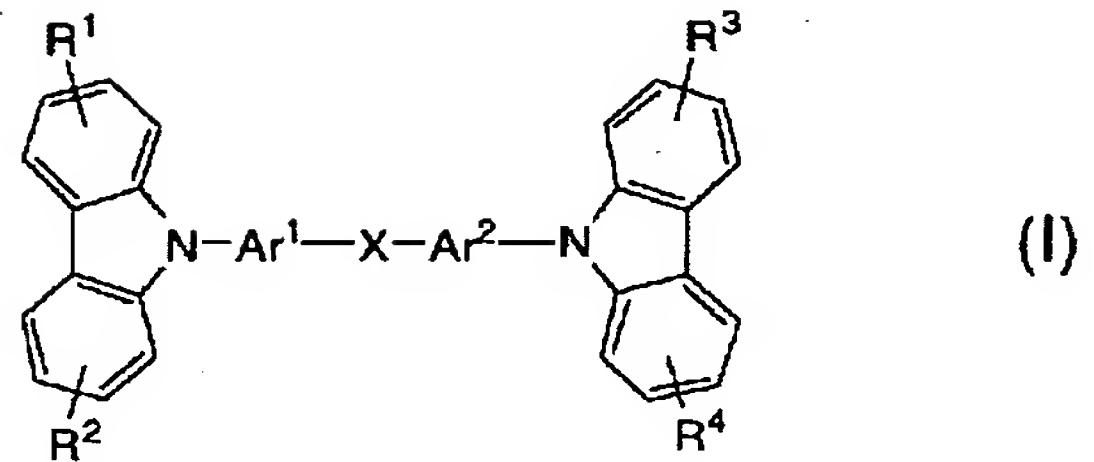
【化9】



【0021】(式中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は各々独立に、上記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が取りうる基として挙げたもののいずれかを表わす。)

尚、本発明者らは既に、上記一般式 (I) で表される化合物は、有機発光層と陰極との間に設ける界面層 (特開平8-60144)、および正孔輸送層 (特願平9-130797) に好適に使用出来ることを見いだしているが、今般、発光層に使用した場合先に記したような顕著

6



【0017】(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリーロキシ基、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、これらは更に置換されていてもよい。Xは2価の連結基を示し、直接結合、または以下の連結基から選ばれる。)

【0018】

【化8】

20

な効果が見られることを見だし、本発明に至った。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明においては、高融点を有する化合物を発光層として用いることで、素子の耐熱性を改善すると同時に青色発光を可能とした。前記一般式

(I) で表わされる化合物は、パイ電子共役系の拮抗を抑えて青色領域での強い蛍光発光を可能とし、同時に、剛直な平面構造を導入することにより二量体形成による濃度消光を抑制し、さらには、高い融点、従って、高いT<sub>g</sub>を有し、安定な青色純度の高い発光素子の作製を可能とした。

【0023】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、7は電子輸送層、8は陰極を各々表わす。

【0024】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカー

50

(5)

7

ボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0025】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0026】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、T<sub>g</sub>として85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0027】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-*N*-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が

8

窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、*N*,*N*'-ジフェニル-*N*,*N*'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル、*N*,*N*,*N*-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0028】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフオスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート等の高分子材料が挙げられる。

【0029】上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層3bを形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0030】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、10

(6)

9

～300nm、好ましくは30～100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0031】正孔輸送層4の上に発光層5が形成される。本発明の有機電界発光素子は、発光層として前記一般式(I)で表わされる化合物を含有することを特徴とする。前記一般式(I)において、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、好ましくは、各々独立して置換基を有していてもよい2個のフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0032】前記一般式(I)において、 $R^1 \sim R^4$  は、好ましくは、各々独立して水素原子；フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基またはトリフルオロメチル基等の炭素数1～6の $\alpha$ -ハロアルキル基；シクロヘキシル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；メチルアミド基、エチルアミド基等のアルキルアミド基；アセチル基等のアシル基；シアノ基；フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素環基またはフェナントリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基等の芳香族複素環基を示す。これらは更に置換されていてもよく、特にアミノ基、アミド基、芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基は、置換基を有している場合も性能の良い化合物が得られる。

【0033】前記置換基としてはフッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシ

10

ル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。これら置換基のうち、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0034】前記一般式(I)において、Xは、好ましくは、直接結合、または化8に示した連結基から選ばれる。化8において、Yは水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素環基、またはフェナントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基等の芳香族複素環基を示し、これらは更に置換されていてもよい。

【0035】前記置換基としてはフッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基を示す。特に好ましくは、メチル基、メトキシ基が挙げられる。また上記以外に前記一般式(II)で示される置換基であってもよい。

【0036】 $Ar^3$  も前記一般式(II)で表わされる置換基であるが、前記一般式(II)において、 $R^5 \sim R^8$  は、好ましくは、各々独立して水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素環基、またはフェナントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基等の芳香族複素環基を示し、これらは更に置換されていてもよい。

【0037】前記置換基としてはフッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基を示す。特に好ましくは、メチル基、メトキシ基が挙げられる。

【0038】前記一般式(I)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下の表-1に示すが、これらに限定するものではない。

【0039】

【表1】



(7)

11

12

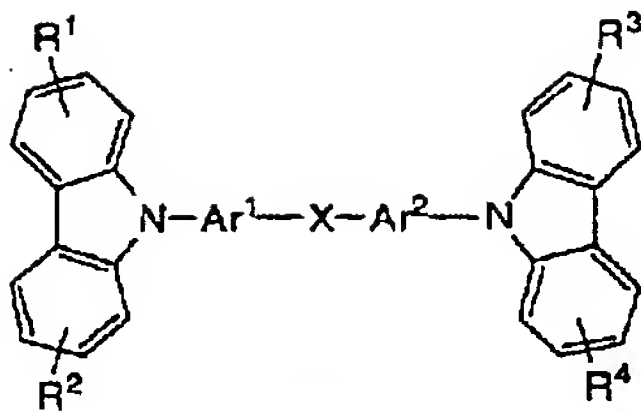


表-1

| 番号  | Ar <sup>1</sup> | Ar <sup>2</sup> | R <sup>1</sup> ~R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup> ~R <sup>4</sup>   | X    | Y | Ar <sup>3</sup> |
|-----|-----------------|-----------------|--|--|------|---|-----------------|
| (1) |                 |                 | —  | —  | 直接結合 | — | —               |
| (2) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | R <sup>3</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>4</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | 直接結合 | — | —               |
| (3) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —  | 直接結合 | — | —               |
| (4) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>3</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       | 直接結合 | — | —               |
| (5) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-OCH <sub>3</sub>                                      | R <sup>3</sup> : 3-OCH <sub>3</sub>                                      | 直接結合 | — | —               |
| (6) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>3</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       | 直接結合 | — | —               |
| (7) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>3</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       | 直接結合 | — | —               |

【0040】

＊ ＊ 【表2】

表-1 つづき

| 番号   | Ar <sup>1</sup> | Ar <sup>2</sup> | R <sup>1</sup> ~R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> ~R <sup>4</sup> | X       | Y                                 | Ar <sup>3</sup> |
|------|-----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|-----------------------------------|-----------------|
| (8)  |                 |                 | —                              | —                              | 直接結合    | —                                 | —               |
| (9)  |                 |                 | —                              | —                              |         | —                                 | —               |
| (10) |                 |                 | —                              | —                              | —CH=CH— | —                                 | —               |
| (11) |                 |                 | —                              | —                              |         | —                                 | —               |
| (12) |                 |                 | —                              | —                              |         | —                                 | —               |
| (13) |                 |                 | —                              | —                              |         | —                                 | —               |
| (14) |                 |                 | —                              | —                              |         | —H                                | —               |
| (15) |                 |                 | —                              | —                              |         | —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | —               |

【0041】

【表3】



(8)

13

14

表-1 つづき

| 番号   | Ar <sup>1</sup> | Ar <sup>2</sup> | R <sup>1</sup> ~R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup> ~R <sup>4</sup>   | X | Y | Ar <sup>3</sup> |
|------|-----------------|-----------------|--|--|---|---|-----------------|
| (16) |                 |                 | —  | —  |   |   | —               |
| (17) |                 |                 | —  | —  |   |   | —               |
| (18) |                 |                 | —  | —  |   |   | —               |
| (19) |                 |                 | —  | —  |   | — |                 |
| (20) |                 |                 | —  | —  |   | — |                 |
| (21) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | R <sup>3</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>4</sup> : 6-CH <sub>3</sub> |   | — |                 |
| (22) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>3</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                                       |   | — |                 |

【0042】

\* 20 \* 【表4】

表-1 つづき

| 番号   | Ar <sup>1</sup> | Ar <sup>2</sup> | R <sup>1</sup> ~R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup> ~R <sup>4</sup>                      | X | Y | Ar <sup>3</sup> |
|------|-----------------|-----------------|---|---|---|---|-----------------|
| (23) |                 |                 | —   | —   |   | — |                 |
| (24) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                  | R <sup>3</sup> : 3-CH <sub>3</sub>                  |   | — |                 |
| (25) |                 |                 | —   | —   |   | — |                 |
| (26) |                 |                 | —   | —   |   | — |                 |
| (27) |                 |                 | —   | —   |   | — | —               |
| (28) |                 |                 | R <sup>1</sup> : 3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | R <sup>3</sup> : 3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |   | — | —               |

【0043】尚、表中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>で特に示していないものは水素原子を表わし、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、一般式 (I) に示すのと同じ方向を示すものとする。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。発光層5の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。

【0044】発光層5は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔輸送層4上に積層することにより形成されるが、塗布方の場合にはすでに薄膜形成されている正孔輸送層を溶解させない溶媒を使用する必要がある。青色の発光効率を向上させると同時に色純度を改善し、さらに素子の駆動寿命を改善するため

には、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドーピングすることは有効な方法である。青色の蛍光を有するドーピング色素として、ペリレン等の縮合多環芳香族環 (特開平5-198377号公報)、クマリン誘導体、ナフタル酸イミド誘導体 (特開平4-320486号公報)、芳香族アミン誘導体 (特開平8-199162号公報) 等が挙げられる。これらのドーピング色素が、ホスト材料に含有される割合は0.1~10重量%の範囲にあることが好ましい。もちろん、緑色や赤色発光を得るために、緑色蛍光色素や赤色蛍光色素をドーピングすることも可能である。真空蒸着法で上記のドーピングを行う方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

(9)

15

【0045】上記各ドーパントが発光層中にドーブされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーブしたり、逆に、電子輸送層界面近傍にドーブしてもよい。発光層5の上には電子輸送層7が設けられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送し、正孔との再結合を効率よく行うことができる化合物より形成される。

【0046】電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-tert-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0047】電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層5上に積層されるが、通常は、真空蒸着法が用いられる。陰極8は、電子輸送層7に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O等の極薄絶縁膜（0.1~5nm）を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. El \*

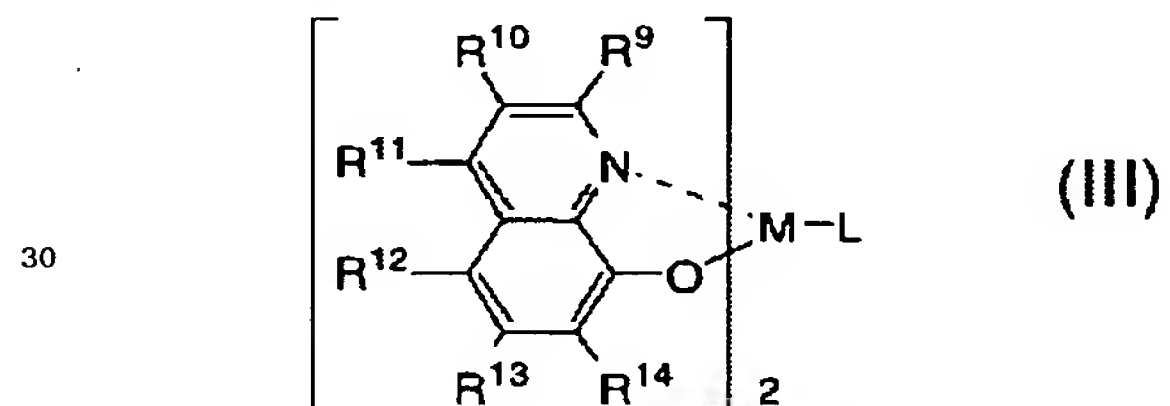
16

\*electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0048】本発明において、一般式(I)からなる発光層を有する素子の発光効率と色純度をさらに高めるために、図2に示すように、電子輸送層7と発光層5の間に正孔阻止層6を設けることは大変有効である。正孔阻止層6は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、および、正孔を効率的に発光層内に閉じこめるために、発光層のイオン化ポテンシャルより大きいイオン化ポテンシャルの値を有するか、発光層の光学的バンドギャップより大きい光学的バンドギャップを有することが好ましい。正孔阻止層は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、以下の一般式(III)で表わされる混合配位子錯体、

【0049】

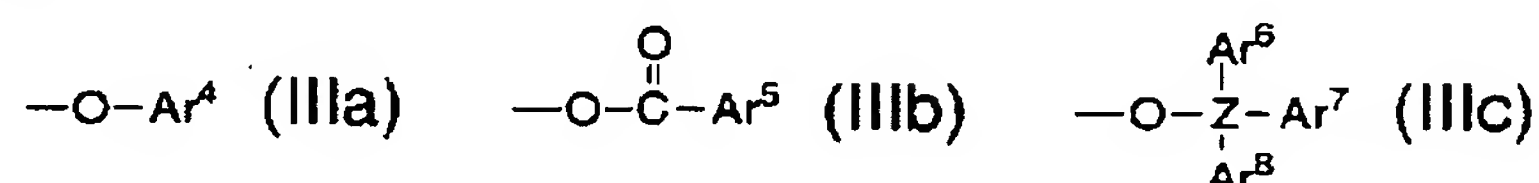
【化10】



【0050】(式中、R<sup>9</sup>~R<sup>14</sup>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、MはAl原子またはGa原子を示し、Lは以下に示す一般式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)のいずれかで表わされる。)

【0051】

【化11】



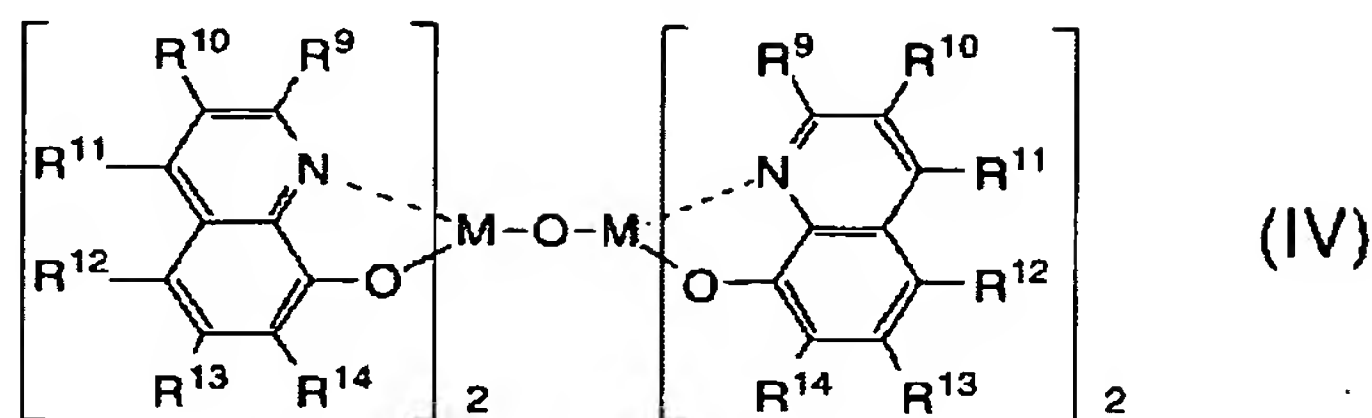
【0052】(式中、ZはSi、Ge、Snのいずれかの原子を表し、Ar<sup>4</sup>~Ar<sup>8</sup>は、置換基を有していて

もよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わす。)

(10)

17

以下の一般式 (IV) で表される二核金属錯体、  
【0053】

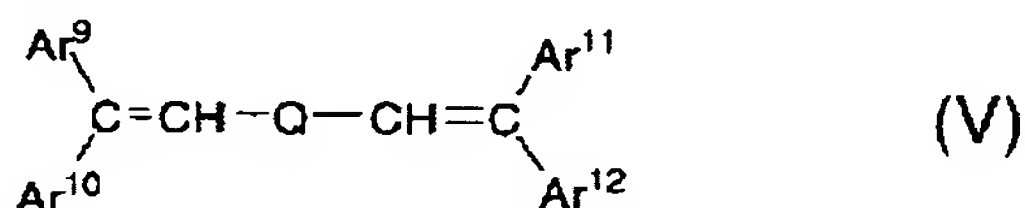


【0054】 (式中、R<sup>9</sup> ~ R<sup>14</sup>およびMは上記式 (II I)に於けると同義。)

以下の一般式 (V) で示されるスチリル化合物、

【0055】

【化13】

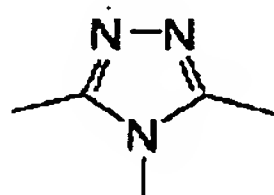


【0056】 (式中、Qは置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表し、Ar<sup>9</sup> ~ Ar<sup>12</sup>は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表す。)

以下の構造式で示される1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも1個有する化合物、

【0057】

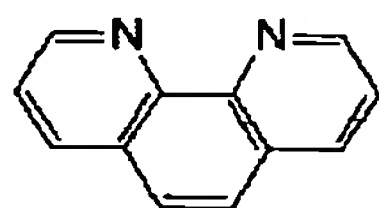
【化14】



【0058】 以下の構造式で示されるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

【0059】

【化15】



【0060】 前記一般式 (III)で示される混合配位子錯体の具体例として、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (フェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (パラフェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルゲルマノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリス (4, 4-ビフェニル) シラノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (ジフェニルメチルシラノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) ゲルマニウム等が挙げられる。

【0061】 特に好ましくは、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) アルミニウムが挙げられる。前記一般式 (IV) で表わされる二核金属錯体の具体例として、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウムが挙げられる。

【0062】 前記一般式 (V) で表わされるスチリル化合物の具体例としては、従来の青色発光材料で例示したジスチリルビフェニル化合物 (B-1) が例えば挙げられる。前記構造式で表わされる1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0063】

【化16】

\* 【化12】

\*

10

20

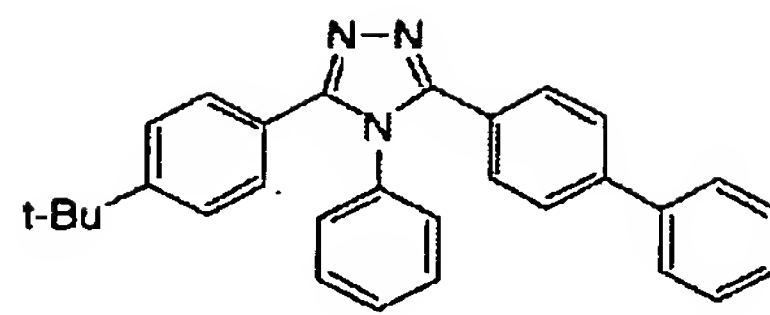
30

40

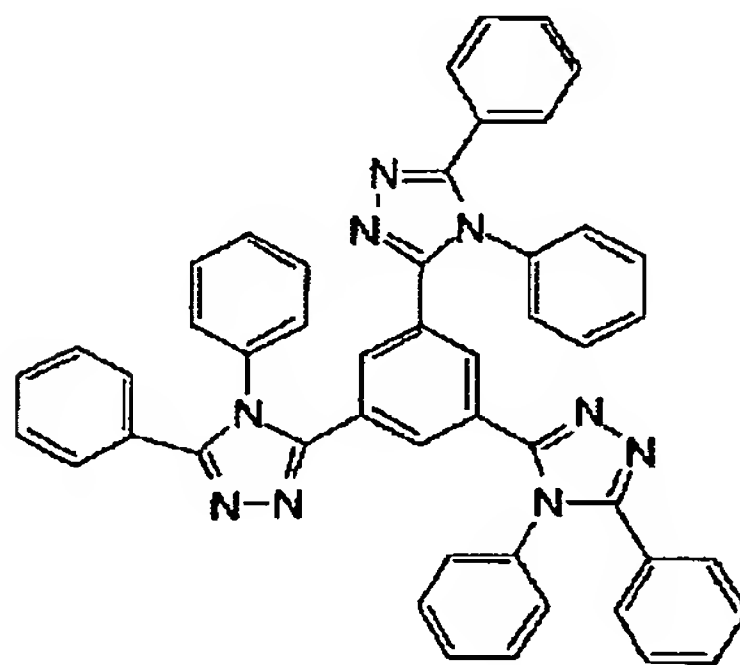
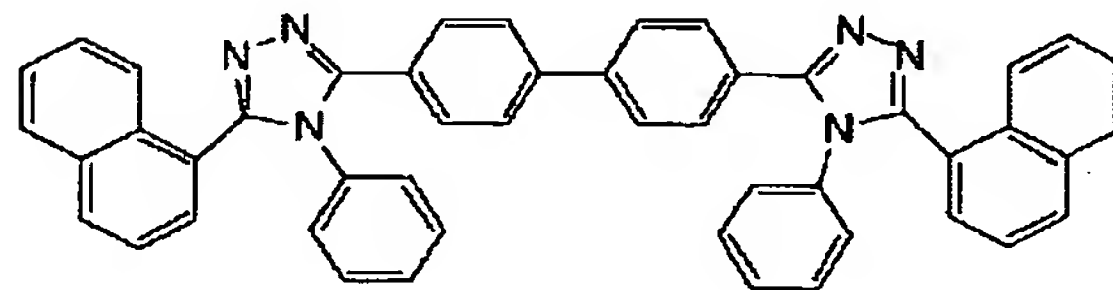
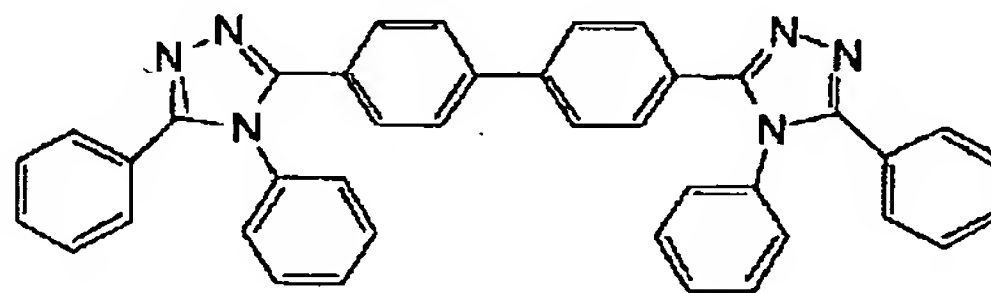
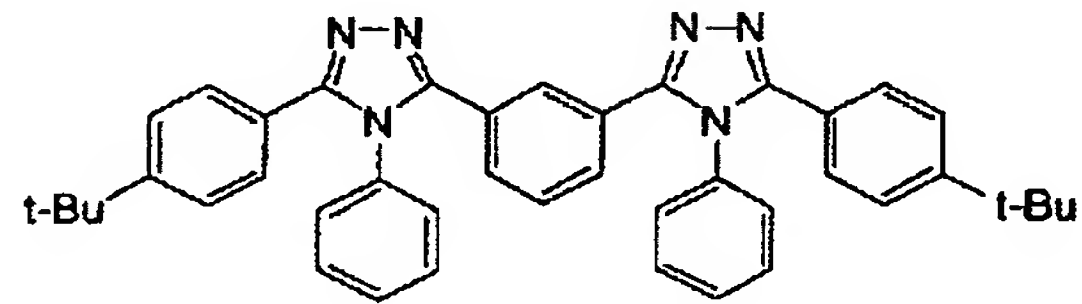
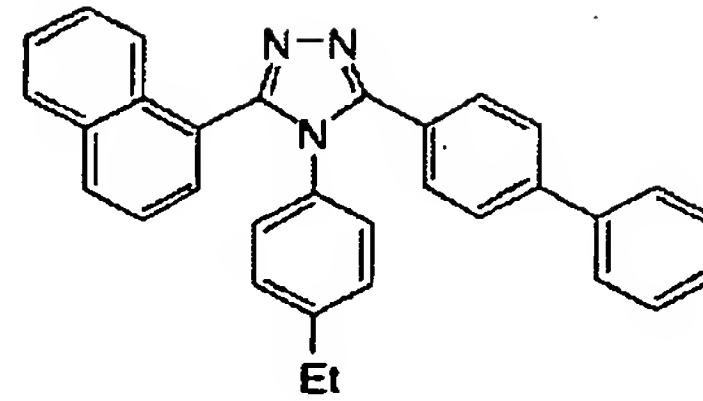
50

(11)

19



20

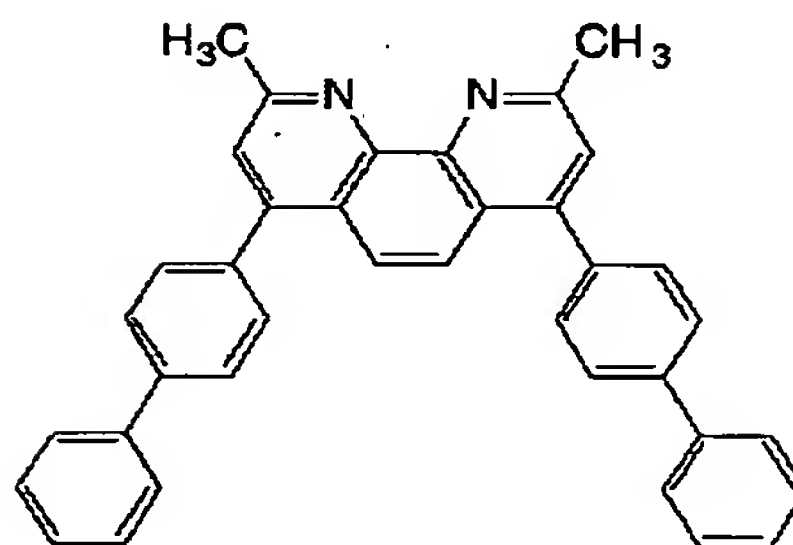
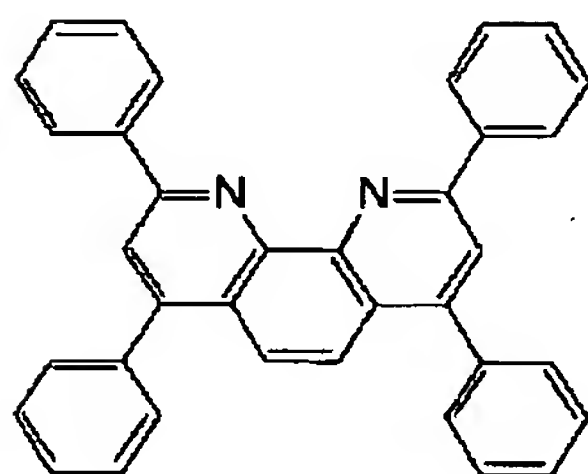
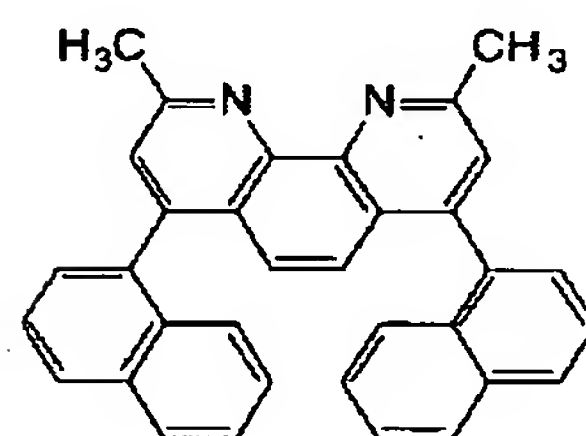
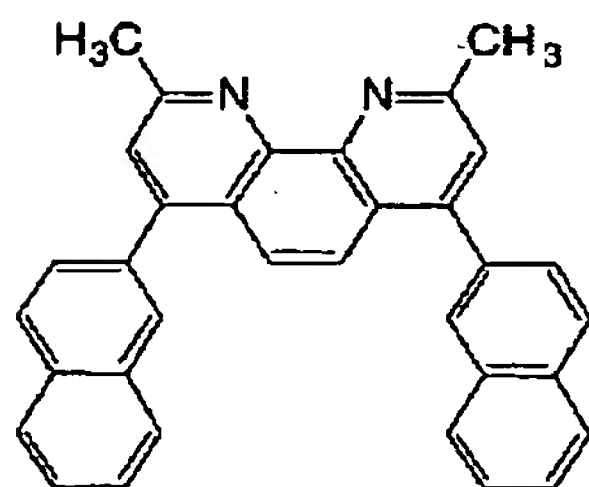
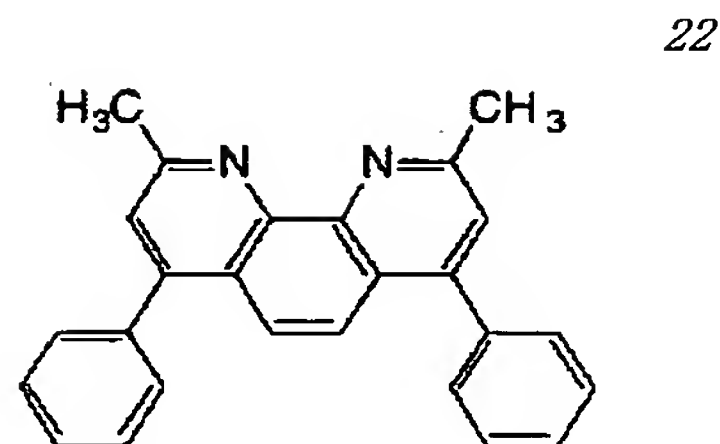
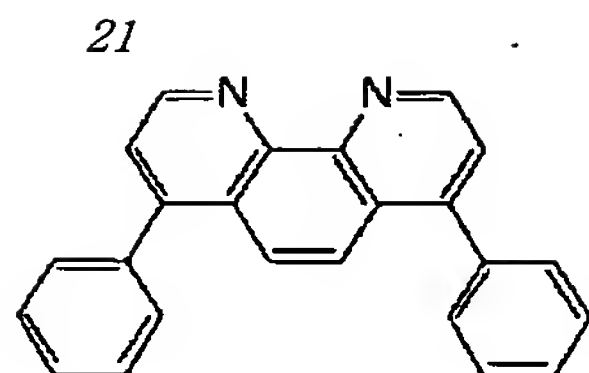


【0064】前記構造式で表わされるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0065】  
【化17】



(12)



【0066】正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100nm、好ましくは0.5～10nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。素子の駆動電圧の低下と駆動安定性の向上を図るために、図3に示す様に、陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物

(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物が報告されている。

【0067】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物またはフタロ

シアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：

ポルフィン

30 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンコバルト(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

40 5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン

29H, 31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II)4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29

H, 31H-フタロシアニン

50 【0068】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同

(13)

23

様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3～100nm、好ましくは10～50nmである。尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、電子輸送層7、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子設けることも可能である。同様に、図2および図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0069】本発明の有機電界発光素子によれば、高い融点を有する特定の骨格を有する化合物を発光層または正孔阻止層に用いているため、素子の耐熱性が向上し、色純度のよい青色発光を得ることも可能となり、フルカラーあるいはマルチカラーの青色のサブ画素として機能するばかりでなく、蛍光変換色素と組み合わせることによりフルカラー表示素子を作製することも可能である（特開平3-152897号公報）。

#### 【0070】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 合成例1

##### 【0071】化合物(1)の合成

4, 4'-ジヨードビフェニル7.0gとカルバゾール9.3gと炭酸カリウム8.1gとヨウ化銅0.8gをニトロベンゼン50mlにいれ、窒素雰囲気下で反応温度200℃に加熱して、24時間反応させた。反応終了後、放冷し、生じた固形分を濾過により回収し、水洗後、熱トルエンに溶解させ、溶媒を除去し、薄茶色粉末を得た。乾燥後、昇華精製を行い、5.3gの白色粉末を得た（収率64%）。この化合物の質量分析を行ったところ、分子量が484であり、さらにNMRスペクトルにより目的化合物であることを確認した。この化合物(1)の粉末試料についてセイコーインスツルメンツ(株)社製TG/DTA-320により示差熱分析測定したところ、融点は280℃と高い値を示した。

##### 【0072】実験例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。例示化合物(1)をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、260～280℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2.0 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa）で、蒸着速度0.35nm/秒で膜厚101nmのよう

24

ルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.86eVの値を示した。この蒸着膜を水銀ランプ(波長350nm)で励起して測定した蛍光波長の極大は420nmで、青紫色の蛍光であった。

##### 【0073】合成例2

##### 化合物(19)の合成

トリフェニルアミン4.57g、ジクロロヨウ素酸ベンジルトリメチルアンモニウム20.56g、炭酸カルシウム7.63gをジクロロメタン75ml、メタノール30mlの混合溶媒中に加え、室温で7.5時間攪拌した。反応終了後、残存した炭酸カルシウムを濾別し、濾液は亜硫酸ナトリウム水溶液で還元、分液して有機層を回収した。有機層は無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥させた後、溶媒を留去した。この粗生成物をアセトンに溶かした後、多量のメタノール中に放出し、沈殿物を濾別し、濾液を回収した。その後、溶媒を留去し、薄茶色のジヨード体を得た。収量4.84g（収率52%）。

【0074】次にこのジヨード体5.00g、カルバゾール6.17g、炭酸カリウム5.46g、ヨウ化銅0.89gを40mlのニトロベンゼンに加え、窒素下、200℃で31時間反応させた。反応終了後、不溶物をろ過により除去したニトロベンゼン溶液を水蒸気蒸留法を用いてニトロベンゼンを留去した。析出した焦げ茶色粗生成物をアセトン：トルエンの混合溶媒に溶解させ、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥させた後、溶媒を留去し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製して、0.74gの薄橙色粉末を得た。収率は12%であった。この化合物の質量分析を行ったところ分子量が575であり、さらにIRスペクトル、NMRスペクトルにより目的化合物(19)であることを確認した。融点を測定したところ244℃であった。また、セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところT<sub>g</sub>は105℃と高い値を示した。

##### 【0075】実験例2

実験例1と同様にして、化合物(19)の薄膜試料を作製した。るつぼの温度は、280～290℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $3 \times 10^{-6}$ Torr（約 $4.0 \times 10^{-4}$ Pa）で、蒸着速度0.5nm/秒で膜厚73nmのよう

##### 【0076】実施例1

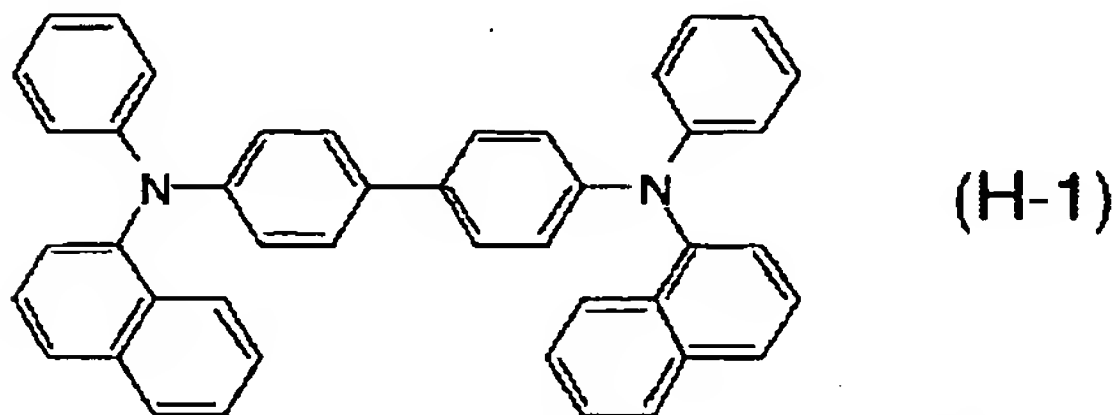
図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω)を通常の写真リソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形

25

成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。正孔輸送層4の材料として、下記に示す構造式の4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (H-1) をセラミックるつぼに入れ、るつぼの

【0077】

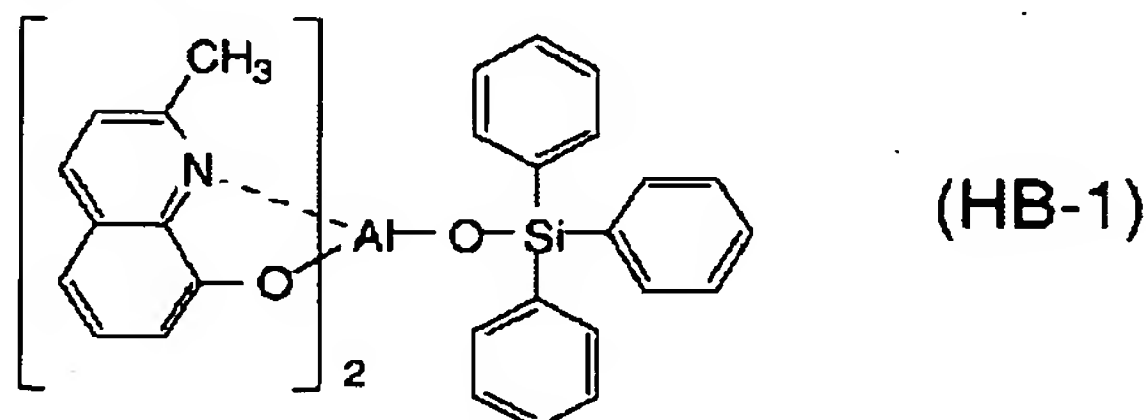
【化18】



【0078】周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.7 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.3 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.3 \text{ nm/秒}$ で膜厚 $60 \text{ nm}$ の正孔輸送層4を得た。次に、発光層5の材料として、例示化合物(1)を上記正孔輸送層4の上に同様に蒸着を行なった。この時のるつぼの温度は $260 \sim 270^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.25 \text{ nm/秒}$ で、膜厚は $30 \text{ nm}$ であった。次に、正孔阻止層6の材料として、下記に構造式を示すビス(2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシリノラト) アルミニウム錯体 (HB-1) を

【0079】

【化19】



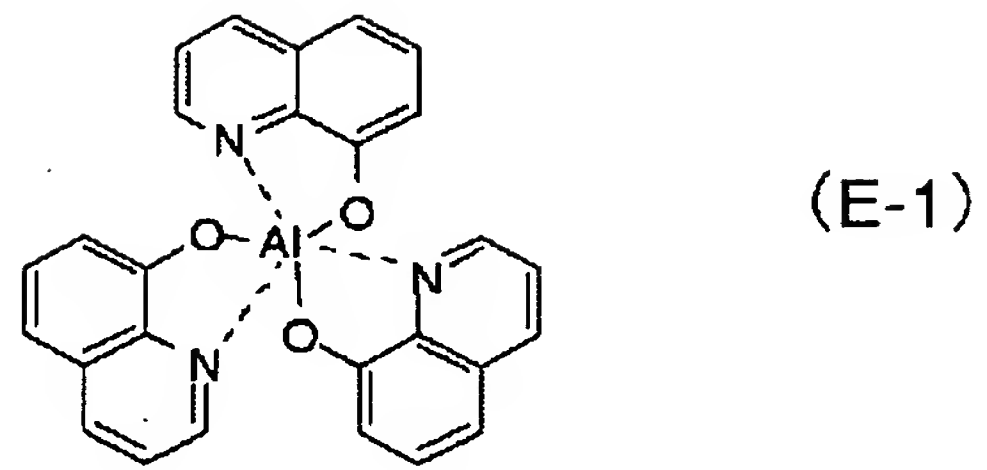
【0080】発光層5の上に蒸着を行なった。正孔阻止層形成時のるつぼの温度は $250 \sim 255^\circ\text{C}$ とし、真空度は $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.25 \text{ nm/秒}$ で、膜厚は $20 \text{ nm}$ とした。続いて、電子輸送層7の材料として以下に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体 (E-1) を上記正孔阻止層の上に同様に蒸着を行った。

【0081】

【化20】

(14)

26



【0082】この時のるつぼの温度は $270 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.3 \text{ nm/秒}$ で、膜厚は $25 \text{ nm}$ であった。上記の正孔輸送層4から電子輸送層7を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして $2 \text{ mm}$ 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。陰極8として、先ず、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒}$ 、真空度 $6.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $8.0 \times 10^{-4}$  Pa) で、 $1.5 \text{ nm}$ の膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 $0.4 \text{ nm/秒}$ 、真空度 $1.0 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚 $40 \text{ nm}$ のアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンボートを用いて加熱して、蒸着速度 $0.5 \text{ nm/秒}$ 、真空度 $8.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.1 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚 $40 \text{ nm}$ の銅層を形成して陰極8を完成させた。以上の3層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0083】以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表-2に示す。表-2において、発光輝度は $250 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度での値、発光効率 $100 \text{ cd/m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100 \text{ cd/m}^2$ での値を各々示す。この素子は色純度のよい青色発光を示し、発光効率も良好であった。

【0084】実施例2

発光層として、例示化合物(19)を用いた他は実施例1と同様に素子を作製した。この時の、化合物(19)のるつぼ温度は $260 \sim 270^\circ\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着速度は $0.2 \text{ nm/秒}$ とした。この素子の発光特性を表-2に示す。青色発光が得られた。この素子は6ヶ月間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇はみられず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存安定性が得られた。温度 $60^\circ\text{C}$ 、湿度 $90\%$ の条件で $96$ 時間保



(15)

27

存しても。素子の発光特性は実用上となる劣化はみられなかった。

【0085】比較例1  
発光層として、ジスチリルビフェニル誘導体（B-1）を用いた他は実施例1と同様に素子を作製した。この素\*

28

\*子の発光特性を表-2に示す。青色純度は低下し、発光効率も低く駆動電圧の上昇もみられた。

【0086】  
【表5】

表 - 2

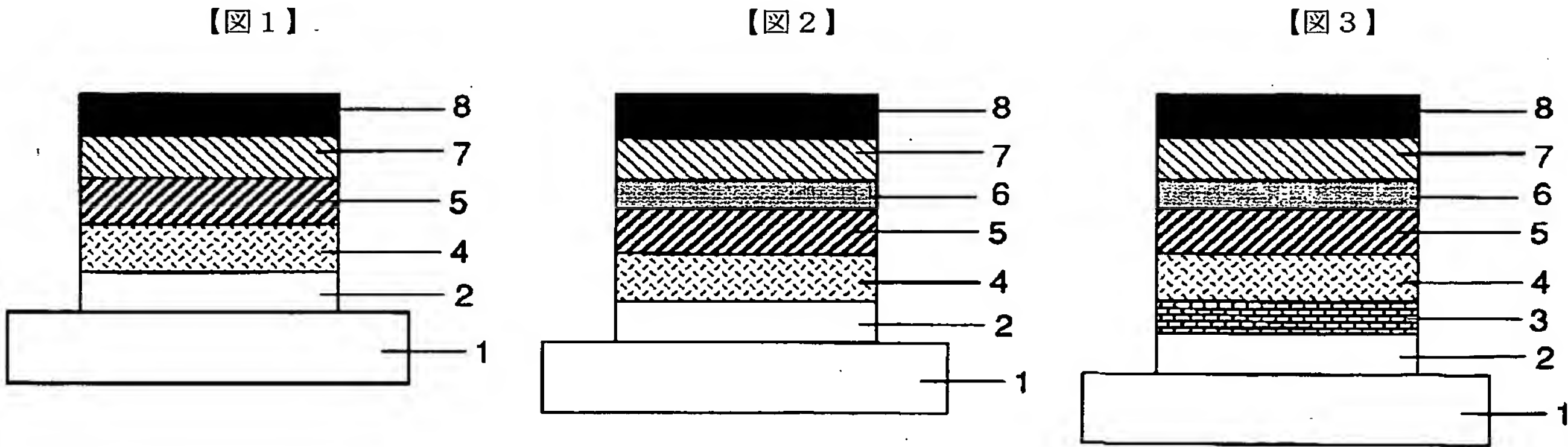
|      | 発光輝度<br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>@250mA/cm <sup>2</sup> | 発光効率<br>[lm/W]<br>@100 cd/m <sup>2</sup> | 輝度/電流<br>[cd/A] | 電圧<br>[V]<br>@100 cd/m <sup>2</sup> | 発光<br>極大波長<br>[nm] |
|------|--|--|-----------------|-------------------------------------|--------------------|
| 実施例1 | 4920   | 0.68                                     | 2.2             | 10.1                                | 455                |
| 実施例2 | 4680   | 1.00                                     | 3.1             | 9.7                                 | 464                |
| 比較例1 | 4180   | 0.40                                     | 1.5             | 12.0                                | 480                |

【0087】  
【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、特定の化合物を含有する発光層を有するために、青色発光を達成でき、また安定性の向上した素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）やマルチカラー表示素子、あるいは面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用、屋外用表示素子としては、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】  
【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。  
【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

- 【符号の説明】
- 1 基板
  - 2 陽極
  - 3 陽極バッファ層
  - 4 正孔輸送層
  - 5 発光層
  - 6 正孔阻止層
  - 7 電子輸送層
  - 8 陰極



フロントページの続き

(72)発明者 市野澤 晶子  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB11 AB14 CA01 CA05  
CA06 CB01 DA00 DA01 DB03  
EB00 FA01